

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

64-033158

(43)Date of publication of application : 03.02.1989

→ Showa 64 = Heisei 1

(51)Int.Cl.

C08L101/00

B01J 20/26

C08K 5/52

C08L 33/02

(21)Application number : 62-189827

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 29.07.1987

(72)Inventor : KONDO SUSUMU
MORIYA TETSUO

(54) HIGHLY WATER-ABSORPTIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to improve the stability of a highly water-absorptive resin composition against heat and light in a hydrated state, by adding a water-soluble phosphoric acid compound to it.

CONSTITUTION: 0.01W50pts.wt. water-soluble phosphoric acid compound such as tripolyphosphoric acid, pyrophosphoric acid, metaphosphoric acid, polyphosphoric acid, hexametaphosphoric acid or a salt thereof is added to 100 pts.wt. highly water-absorptive resin of a particle diameter of 10W600mesh, such as partially neutralized polyacrylic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-33158

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 L 101/00
B 01 J 20/26
C 08 K 5/52
C 08 L 33/02

識別記号

KCB

LHR

庁内整理番号

A-7019-4J
D-6939-4G

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月3日

7167-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高吸水性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-189827

⑰ 出 願 昭62(1987)7月29日

⑱ 発 明 者 近 藤 晋 京都府京都市西京区大原野西鏡谷町4-12-186

⑲ 発 明 者 守 屋 哲 夫 大阪府枚方市香里丘8丁目12-2

⑳ 出 願 人 日本合成化学工業株式 大阪府大阪市北区野崎町9番6号
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 大石 征郎

明 細 書

1 発明の名称

高吸水性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

1. 高吸水性樹脂に水溶性リン酸系化合物を配合してなる高吸水性樹脂組成物。

2. 高吸水性樹脂100重量部に対する水溶性リン酸系化合物の配合量が0.01~50重量部である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 高吸水性樹脂100重量部に対する水溶性リン酸系化合物の配合量が0.1~5重量部である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. 水溶性リン酸系化合物が縮合リン酸またはその塩である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4. 高吸水性樹脂がポリアクリル酸部分中和塩である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、含水状態における熱および光に対す

る安定性を改良した高吸水性樹脂組成物に関するものである。

従来の技術

多量の水を吸収する樹脂として、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の部分加水分解物、ポリアクリル酸部分中和塩、ポリエチレンオキサイド系、ポリアクリロニトリル系、ポリビニルアルコール系、またはこれらの架橋体系などの高吸水性樹脂が知られている。これらの中でもポリアクリル酸部分中和塩は特に有用である。

これらの高吸水性樹脂は、生理用品や衛生用品において体液を吸収し漏出を防止する体液吸収剤として有用であり、そのほか、土壌の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、汚泥凝固剤、乾燥剤、調湿剤などの用途に使用されている。

高吸水性樹脂の粉末は、水や体液と接触したときママコ現象を起こさず、しかも水や体液の吸収速度および吸収能が大きく、さらには水や体液を吸収して膨潤したときのゲル強度が特に大きいこ

とが要求されるが、そのほか、水や体液を吸収して膨潤した状態での熱および光に対する安定性が良好であることが要求される。

というのは、高吸水性樹脂の粉末を紙おむつ用に用いた場合は、一旦体液を吸収して膨潤したゲルが体温により一夜たつと可溶化しはじめ、いわゆる横漏れ現象を生じ、また高吸水性樹脂の粉末を土壌の保水剤として土壌に混合した場合は、日光により短時間のうちに可溶化し、流出してしまう傾向があるからである。

そこでこの点を改善すべく、特開昭59-38271号公報では、ポリアクリル酸部分中和塩などの吸水性樹脂にカーボンブラックおよび/または活性炭を含有させることにより、吸水状態での高温条件下の耐久性および耐光性を改良している。

なお、含水状態における熱および光に対する安定性を改良する目的にかかるとはならないが、特開昭59-8711号公報には、 α 、 β -不飽和カルボン酸モノマーまたは/およびそのアルカリ

あるため高吸水性樹脂が黒く着色することを免かれず、紙おむつなどの衛生用品や生理用品などの用途への適用が制限されるという不利がある。

本発明は、カーボンブラックや活性炭を用いることなく、高吸水性樹脂の吸水状態における熱および光に対する安定性を顕著に向上させることを目的になされたものである。

問題点を解決するための手段

本発明の高吸水性樹脂組成物は、高吸水性樹脂に水溶性リン酸系化合物を配合してなるものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

(高吸水性樹脂)

本発明における高吸水性樹脂としては、自重の数十倍ないし千倍以上の脱イオン水、または自重の約10倍ないし50倍、あるいはそれ以上の生理食塩水を吸収し、保持する能力を有する樹脂が用いられる。

高吸水性樹脂の例としては、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の部分加水分解物、澱粉-

金属塩を逆相懸濁重合してヒドロゲルを製造するに際し、重合率が40%以上に達した後、もしくは重合完結後、媒体分離前にあるステリーに實質的に水に不溶な無機物質の粉末を添加することにより、ろ過性のすぐれたヒドロゲルを得る方法が示されており、水に不溶な無機物質の例としてリン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸亜鉛につき言及がある。

発明が解決しようとする問題点

先にも述べたように、一般に高吸水性樹脂、殊にポリアクリル酸部分中和塩は、水や体液を吸収して膨潤した状態での熱および光に対する安定性が悪く、高温条件下や日光にさらされると、ゲル強度が短時間のうちに低下してしまうという問題点があった。

上述の特開昭59-38271号公報の発明は、この点を改善しようとするものではあるが、熱および光に対する安定性をさらに向上させることが望まれる。また、該公報の発明はカーボンブラックおよび/または活性炭を含有させるもので

アクリル酸グラフト重合体およびその塩、ポリアクリル酸部分中和物、架橋ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール-アクリル酸共重合体およびその塩、 α -オレフィン-マレイン酸共重合体中和物、マレイン酸モノメチル-酢酸ビニル共重合体ケン化物などがあげられる。これらの中では、逆相懸濁重合あるいは水溶液重合で得られるポリアクリル酸部分中和物が特に重要である。

高吸水性樹脂は、通常粒径10~800 μ m程度の粒子として用いることが多いが、場合によりフィラメント状、フィルム状など成形物の形態で用いることもできる。

(水溶性リン酸系化合物)

水溶性リン酸系化合物としては、トリポリリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸およびヘキサメタリン酸またはこれらの塩(ナトリウム塩など)が好適に用いられる。

非水溶性のリン酸系化合物であるリン酸カルシウム、リン酸バリウムなどは、本発明の目的には

全くまたはほとんど効果がない。

〈配合割合と配合方法〉

高吸水性樹脂は通常粉末または粒子の形状で用いられる。場合により、フィルム、シート、繊維などの成形物の形で用いることもある。

高吸水性樹脂100重量部に対する水溶性リン酸系化合物の配合量は、広い範囲から選択されるが、通常は0.01~50重量部、好ましくは0.1~5重量部とする。水溶性リン酸系化合物の配合量が余りに少ないと熱および光安定性の改善効果が認められず、一方余りに多くすると吸水率が低下するようになる。

紙おむつなどの衛生用品や生理用品などの用途には、水溶性リン酸系化合物の配合量は0.01~5重量部程度で十分であり、土壌改良剤用には0.1~30重量部程度とすることが多い。

高吸水性樹脂に対する水溶性リン酸系化合物の配合は、両者を粉末状態で混合する方法、両者を半熔融状態で混練し、押出す方法、高吸水性樹脂に水溶性リン酸系化合物の溶液または分散液を噴

脂のゲル破壊を防止する能力があると考えられ、その結果、水や体液を閉じ込めた高吸水性樹脂が加熱や光照射を受けても、ゲル構造が崩壊しないようになるのではないかとと思われる。

実施例

次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下「部」、「%」とあるのは重量基準で示したものである。

実施例1

高吸水性樹脂

下記に詳述する逆相懸濁重合法により、ポリアクリル酸部分中和塩系高吸水性樹脂を製造した。攪拌機、還流冷却器および窒素ガス導入管を付けた500mlのセパラブルフラスコAにn-ヘキサン300mlとソルビタンモノステアレート2.4gとを仕込み、窒素バブリングを30分間行って、溶存空気およびフラスコ内の空気を追い出した。

別のセパラブルフラスコBにアクリル酸40gを仕込んだ後、水53gに純度95%の水酸化ナ

トリウム17.9gを溶解した溶液を攪拌、冷却下に徐々に滴下して中和した。攪拌しながら窒素バブリングを行い、溶存空気を追い出した。ついで、予め窒素バブリングを行った1%過硫酸アンモニウム水溶液0.4mlと0.5%N,N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液0.2gを添加し、十分混合を行った。

〈用途〉

本発明の高吸水性樹脂組成物は、生理用品や衛生用品において体液や排泄物を吸収し漏出を防止する体液吸収剤として特に有用である。そのほか、土壌の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、脱水剤、乾燥剤、調湿剤、汚泥・液状廃棄物の凝固剤、重金属吸着材、薬剤・芳香剤の徐放剤、パップ剤などの用途にも使用できる。

作 用

水溶性リン酸系化合物の配合により高吸水性樹脂の吸水状態における熱および光に対する安定性が何故向上するかについては明らかではないが、本発明の高吸水性樹脂組成物は、水や体液と接触したときにマスコ現象を起こさず、水や体液の吸収速度および吸収能も大きく、さらには水や体液を吸収して膨潤したときのゲル強度も大きいことから考えて、水溶性リン酸系化合物は高吸水性樹

脂のゲル破壊を防止する能力があると考えられ、その結果、水や体液を閉じ込めた高吸水性樹脂が加熱や光照射を受けても、ゲル構造が崩壊しないようになるのではないかとと思われる。

フラスコBの内容物を、空気に触れないように注意しながら、前記のセパラブルフラスコAに移液した。

移液後のフラスコAを浴に浸漬して加温し、攪拌しながら60~65℃で4時間重合した後、n-ヘキサンと共沸した水を追い出した。

冷却後、内容物を325メッシュの金網でろ過し、温n-ヘキサンの洗浄した後、80℃で熱風乾燥した。これにより高吸水性樹脂が得られた。

高吸水性樹脂組成物の製造

上述の高吸水性樹脂の粉末100部に、水溶性リン酸系化合物として、ヘキサメタリン酸ソーダ

の0.5部または1.0部を水溶液状で噴霧混合し、乾燥した。

熱安定性および光安定性試験

0.5部配合品につき、成人尿で40倍に膨潤したゲルの常態および50℃×10時間放置後の抵抗を測定した。ゲル抵抗は、飯尾電機株式会社製ネオカードメーターを用い、8mmφ垂直軸がゲルに侵入するときの表面抵抗値を測定することにより求めた。

また1.0部配合品につき、イオン交換水で50倍に膨潤したゲルの太陽光照射下における粘度変化をB型粘度計を用いて測定した。

実施例2～5、比較例2～3

水溶性リン酸系化合物として、トリポリリン酸ソーダ(実施例2)、メタリン酸ソーダ(実施例3)、ポリリン酸ソーダ(実施例4)、ピロリン酸ソーダ(実施例5)、リン酸カルシウム(比較例2)、リン酸バリウム(比較例3)をそれぞれ0.5部または1.0部混合したほかは実施例1と同様にして高吸水性樹脂組成物を製造し、0.5部配

合品については表面抵抗値を測定し、1.0部配合品については粘度変化を測定した。

比較例1

上述の高吸水性樹脂の粉末につき、前記と同様にして表面抵抗および粘度を測定した。

以上、実施例1～5および比較例1～3につき、表面抵抗値の測定結果を第1表に、粘度測定値の測定結果を第2表にそれぞれ示す。

第1表

| | 成人尿40倍膨潤ゲルの表面抵抗 | |
|------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | 加熱前 | 50℃×10hr放置 |
| 実施例1 | $2 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ | $8 \times 10^1 \text{ dyne/cm}^2$ |
| 実施例2 | $2 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ | $8 \times 10^1 \text{ dyne/cm}^2$ |
| 実施例3 | $2 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ | $8 \times 10^1 \text{ dyne/cm}^2$ |
| 実施例4 | $2 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ | $8 \times 10^1 \text{ dyne/cm}^2$ |
| 実施例5 | $2 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ | $8 \times 10^1 \text{ dyne/cm}^2$ |
| 比較例1 | $2 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ | $1 \times 10^2 \text{ dyne/cm}^2$ |
| 比較例2 | $2 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ | $1 \times 10^2 \text{ dyne/cm}^2$ |
| 比較例3 | $2 \times 10^4 \text{ dyne/cm}^2$ | $1 \times 10^2 \text{ dyne/cm}^2$ |

第2表

| | イオン交換水50倍膨潤ゲルの粘度 | |
|------|-----------------------|-----------------------------|
| | 照射前 | 太陽光8hr照射 |
| 実施例1 | 10^4 cps 以上 | $1 \times 10^4 \text{ cps}$ |
| 実施例2 | 10^4 cps 以上 | $1 \times 10^4 \text{ cps}$ |
| 実施例3 | 10^4 cps 以上 | $7 \times 10^4 \text{ cps}$ |
| 実施例4 | 10^4 cps 以上 | $7 \times 10^4 \text{ cps}$ |
| 実施例5 | 10^4 cps 以上 | $1 \times 10^4 \text{ cps}$ |
| 比較例1 | 10^4 cps 以上 | 3 cps |
| 比較例2 | 10^4 cps 以上 | 3 cps |
| 比較例3 | 10^4 cps 以上 | 3 cps |

実施例6～7

下記に詳述する水溶液重合法により、ポリアクリル酸部分中和塩系高吸水性樹脂(A)を製造した。

攪拌機、還流冷却器および窒素ガス導入管を付けた500mlのセパラブルフラスコAにアクリル酸40gを仕込んだ後、水53gに純度95%の水酸化ナトリウム17.8gを溶解した溶液を攪拌、冷却下に滴下して中和した。窒素バブリングを30分行い、溶存空気およびフラスコ内の空気を追い出した。

ついで予め窒素バブリングを行った1%過硫酸アンモニウム水溶液0.4mlを添加し、十分混合を行った後、攪拌を停止した。

フラスコを60℃の浴に浸漬し、無攪拌下で重合を開始させたところ、10分後に最高80℃に達した後、内温は60℃になったが、さらにこの温度に1時間保持してから、室温まで冷却し、重合を停止した。

フラスコから内容物を取り出して小片に裁断

し、100℃で2時間乾燥した後、粉碎機で粉碎することにより、粒度40～200メッシュの高吸水性樹脂を得た。

この高吸水性樹脂に、水溶性リン酸系化合物(B)として、ヘキサメタリン酸ソーダ(実施例6)、トリポリリン酸ソーダ(実施例7)をそれぞれ0.5部または1.0部混合したほかは実施例1と同様にして高吸水性樹脂組成物を製造し、0.5部配合品については表面抵抗値を測定し、1.0部配合品については粘度変化を測定した。

比較例4

実施例6～7の高吸水性樹脂の粉末につき、前記と同様にして表面抵抗および粘度を測定した。

比較例5

重合系に0.5部のカーボンブラックを添加して重合を行ったほかは実施例6～7と同様にして黒色の高吸水性樹脂の粉末を得た。この高吸水性樹脂の粉末につき、前記と同様にして表面抵抗および粘度を測定した。

実施例8

高吸水性樹脂(A)として、市販の澱粉-アクリル酸グラフト重合体(三洋化成工業株式会社製「サンウェット」)を用い、これらにトリポリリン酸ソーダをそれぞれ0.5部または1.0部混合したほかは実施例1と同様にして高吸水性樹脂組成物を製造し、0.5部配合品については表面抵抗値を測定し、1.0部配合品については粘度変化を測定した。

比較例6

実施例8の高吸水性樹脂の粉末につき、前記と同様にして表面抵抗および粘度を測定した。

以上、実施例6～8および比較例4～6につき、表面抵抗値の測定結果を第3表に、粘度測定値の測定結果を第4表にそれぞれ示す。

第3表

| | 成人尿40倍膨潤ゲルの表面抵抗 | |
|------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | 加熱前 | 50℃×10hr放置 |
| 実施例6 | 2×10^4 dyne/cm ² | 7×10^3 dyne/cm ² |
| 実施例7 | 2×10^4 dyne/cm ² | 8×10^3 dyne/cm ² |
| 比較例4 | 2×10^4 dyne/cm ² | 1×10^2 dyne/cm ² |
| 比較例5 | 2×10^4 dyne/cm ² | 3×10^2 dyne/cm ² |
| 実施例8 | 2×10^4 dyne/cm ² | 8×10^3 dyne/cm ² |
| 比較例6 | 2×10^4 dyne/cm ² | 2×10^3 dyne/cm ² |

第4表

| | イオン交換水50倍膨潤ゲルの粘度 | |
|------|------------------|---------------------|
| | 照射前 | 太陽光8hr照射 |
| 実施例6 | 10^4 cps以上 | 7×10^3 cps |
| 実施例7 | 10^4 cps以上 | 8×10^3 cps |
| 比較例4 | 10^4 cps以上 | 3 cps |
| 比較例5 | 10^4 cps以上 | 80 cps |
| 実施例8 | 10^4 cps以上 | 8×10^3 cps |
| 比較例6 | 10^4 cps以上 | 300 cps |

発明の効果

本発明の高吸水性樹脂は、水や体液と接触したときママコ現象を起こさず、水や体液の吸収速度および吸収能が大きく、膨潤ゲルの強度が大きいという性質はそのまま備えている上、水や体液を吸収して膨潤した状態での熱および光に対する安定性が顕著に向上している。

従って、この高吸水性樹脂組成物をたとえば紙おむつ用に用いた場合は、体液を吸収して膨潤したゲルが一夜中体温によって可溶化することがなく、横漏れ現象を生じない。またこの高吸水性樹脂組成物をたとえば土壌の保水剤として用いた場合は、日光照射によっても長期間可溶化することがなく、流出のおそれがない。

よって本発明の高吸水性樹脂組成物は、生理用品や衛生用品などの体液吸収剤、土壌改良剤として極めて有用であり、そのほか種々の用途に好適に使用できる。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

代理人 弁理士 大石 征 郎

